

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用稀土金屬元素探針量測自然有機物中消毒副產物之前驅物

Analysis of disinfection by-product precursors using Lanthanide ion probe

計畫編號：NSC 90-2211-E-032-005-

執行期限：90 年 8 月 1 日 至 91 年 7 月 31 日

主持人：李奇旺 助理教授 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：趙靜茹、陳宜秀 研究生 淡江大學水資源及環境工程學系

一、中文摘要

本研究使用五種不同消毒副產物前驅物模式分子與稀土金屬元素結合，利用稀土金屬元素所具有之螢光特性，量測模式分子與稀土金屬元素結合後之螢光強度。探討模式分子與稀土金屬元素結合之螢光強度與模式分子結構之關係及模式分子與氯反應前後之稀土金屬元素結合量的變化。

研究結果顯示五種不同模式分子與 Tb 結合後，Tb 與模式分子結合之螢光強度較 Tb 單獨存在時高，當激發光線波長為 270 nm 時，以 Tb 與 isophthalic acid 結合後之螢光強度比例最高，約為 49 倍；當激發光線波長為 320 nm 時，而以 Tb 與 2,4-dihydroxybenzoic acid 結合後之螢光強度比例最高，約為 13 倍。

此外五種不同模式分子在激發光線波長 250 至 300 nm 有一波峰，表示模式分子吸收激發能量而提昇至激發態某一振動能階，激發態分子會損失其能量，透過內部轉換方式而將能量傳遞至所結合之 Tb 上，而以 Tb 特有的螢光特性散發出能量。當激發光線波長為 270 nm 時，隨著 COOH 官能基數目增加，螢光強度隨之增加；激發光線波長為 320 nm 時，隨著 OH 官能基數目增加，螢光強度隨之增加。

另外 isophthalic acid 加氯後，Tb/isophthalic acid 莫耳濃度比值卻增加，可能因為加氯反應後，isophthalic acid 結構受到氯的破壞形成中間產物，而這些中間產物有可能進一步與 Tb 結合，而使 isophthalic acid 與 Tb 結合量增加。

關鍵詞：自然有機物質、模式分子、銻、結合、能量傳遞、螢光

Abstract

Complexation between lanthanide ion (Terbium, Tb) and five model compounds of disinfection by-product precursors were studied. Special spectroscopic characteristics of lanthanide ions make them attractive for probing fluorescence intensity of lanthanide-model compound complexes. The purpose of this research was to investigate the relationship between structures of model compounds and fluorescence intensity of Tb-model compounds complexes and to study the complexation capacity of model compound with Tb before and after chlorination.

Results showed that the fluorescence intensity of Tb-model compound complexes were higher than that of Tb ions alone. For example, at excitation wavelength of 270 nm, the highest fluorescence intensity was found for Tb-isophthalic acid complex and was 49 times more than that for Tb alone, while at excitation wavelength of 320 nm, the highest fluorescence intensity was found for Tb-2,4-dihydroxybenzoic acid complex which was about 13 times more than that for Tb alone. Result also showed a local maximum of fluorescence peak for excitation wavelengths between 250 to 300 nm for all five model compounds tested, indicating model compounds receiving energy and undergoing transition to singlet excitation states, and then absorbed energy transferring from model compounds to Tb ions by intra-

and inter-molecular migration when model compounds make transition back to ground state. Fluorescence intensity at excitation wavelength of 270 nm for Tb-model compounds complexes increases with increasing numbers of carboxyl functional groups in the structure of model compounds, while that at excitation wavelength of 320 nm increases with the numbers of phenolic functional groups.

Binding capacity of isophthalic acid with Tb increases after chlorination indicating the formation of intermediates which serve as extra binding sites for Tb.

Keywords: natural organic material, model compound, terbium, complex, energy transfer, fluorescence

二、緣由與目的

為保持飲用水水質的安全性及維護消費者之健康，加氯消毒為淨水處理程序之重要單元，主要利用氯來氧化水中之氮、有機物及鐵、錳等雜質，以減輕後續處理程序之負荷。然而飲用水水源中普遍存在之自然有機物質(Natural organic matter, NOM)會與氯反應，產生有害人體之含氯消毒副產物(disinfection by-products, DBPs)，因此對於消毒副產物的生成機制及生成量預估一直受到廣泛之研究(1, 2)。

過去對於 NOM 與氯的反應機制研究中，一般認為 NOM 中的活性芳香苯環環狀結構(activated aromatic rings)為與氯反應主要構造，即消毒副產物之前驅物結構。過去研究中利用許多不同之替代性參數或消毒副產物生成模式預測消毒副產物之濃度，但這些方法只限於消毒副產物之生成量，並無法得知消毒副產物前驅物結構(2-5)。

稀土金屬元素廣泛運用於生化研究中對於蛋白質或氨基酸等與金屬結合能力特性的研究，然而稀土金屬元素探針運用於量測水中消毒副產物之前驅物結構仍屬創新(6)，本研究利用模式分子化合物具有的螢光反應與 UV 吸光度，結合稀土金屬元素所擁有之螢光特性量測模式分子，探討模式分子與 NOM 活性芳香苯環結構之關係。

三、結果與討論

1. Tb 元素探針與模式分子之螢光強度

表 1 表示不同激發光線波長下 Tb 單獨存在及其與不同模式分子結合之螢光強度比例，由表中可得知在波長 270 nm 時，Tb 與模式分子結合之螢光強度較 Tb 單獨存在時高，而以 Tb 與 isophthalic acid 結合後之螢光強度比例最高，約為 49 倍；在波長 320 nm 時，以 Tb 與 2,4-dihydroxybenzoic acid 結合後之螢光強度比例最高，約為 13 倍。主要是 Tb 與模式分子結合後，模式分子吸收光能量而將吸收的能量傳遞至所結合之 Tb 上，而以 Tb 特有的螢光散發出來的能量。

表 1 不同波長下 Tb 單獨存在及其與不同模式分子結合之螢光強度比例

	Ex=270 nm	Ex=320 nm
isophthalic acid+Tb	49.61	2.70
salicylic acid+Tb	19.78	4.13
resorcinol+Tb	3.85	9.03
3,5-dihydroxybenzoic acid+Tb	21.80	9.03
2,4-dihydroxybenzoic acid+Tb	30.00	13.57

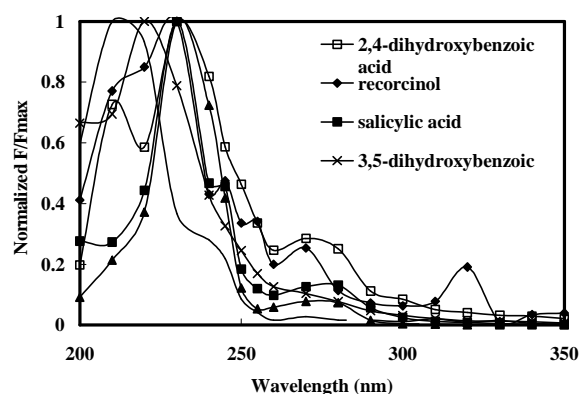


圖 1 五種不同模式分子在不同波長下之單位化螢光積分強度(模式分子= 10^{-6} M、Tb= 10^{-6} M，離子強度=0.01M，pH=5.0)

圖 1 顯示出在波長 250-300 nm 之間有一波峰，而此研究結果與 Li 氏(6)的研究中顯示 NOM 在 270 nm 附近時有一波峰出現之結果類似，NOM 結構中含有許多活性芳香苯環，而本實驗使用之五種不同模式分子有可能是 NOM 活性芳香苯環結構。

2. 模式分子與消毒副產物前驅物之關係

本研究利用具有 carboxylic 和 phenolic 官能基之模式分子探討與消毒副產物前驅物之關係。其五種不同模式分子結構式如圖 2，在五種不同模式分子結構式中，isophthalic acid 含有二個 carboxyl 官能基；salicylic acid 含有一個 carboxyl 官能基和一個 hydroxyl 官能基；3,5-dihydroxybenzoic acid、2,4-dihydroxybenzoic acid 結構中各含有一個 carboxyl 和二個 hydroxyl 官能基；resorcinol 含有二個 hydroxyl 官能基。表 2 表示五種模式分子之官能基與螢光強度之關係，在激發光線波長 270 nm，螢光強度以 isophthalic acid 最強，resorcinol 最弱；在波長 320 nm，螢光強度以 2,4-dihydroxybenzoic acid 最強，isophthalic acid 最弱。

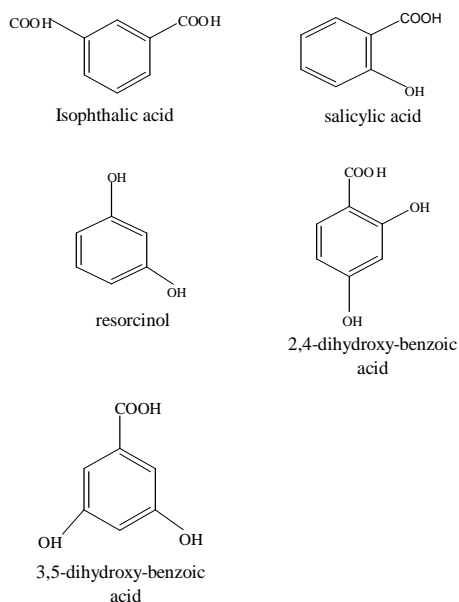


圖 2 五種模式分子結構圖

圖 3、4 分別表示模式分子中含有不同數目之 COOH 和 OH 官能基結構於 270 及 320nm 之螢光強度，由圖 3 中顯示激發光線波長為波長 270 nm 時，隨著 COOH 官能基數目增加，螢光強度隨之增加；圖 4 顯示激發光線波長為 320 nm 時，隨著 OH 官能基數目增加，螢光強度隨之增加。

表 2 模式分子之官能基與螢光強度之關係

模式分子	官能基結構	螢光強度	
		Ex=270 nm	Ex=320 nm
Isophthalic acid	二個 COOH	5.19	0.09
Salicylic acid	一個 COOH、 一個 OH	2.07	0.14
Resorcinol	二個 OH	0.40	0.30
3,5-dihydroxybenzoic acid	一個 COOH、 二個 OH	2.28	0.30
2,4-dihydroxybenzoic acid	一個 COOH、 二個 OH	3.14	0.46

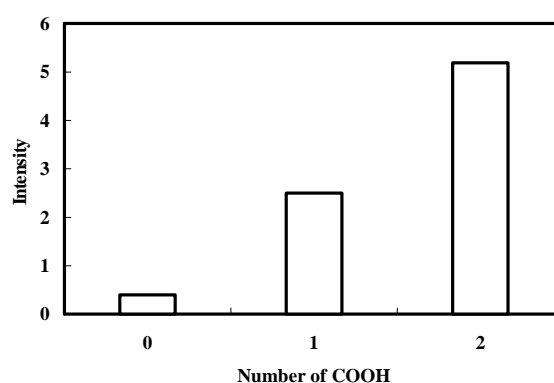


圖 3 激發光線波長為 270 nm 時 COOH 官能基數目與螢光強度之關係

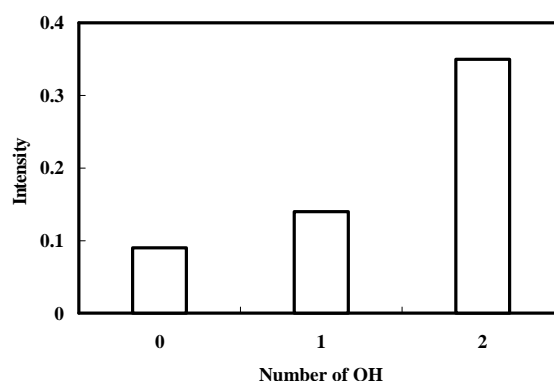


圖 4 激發光線波長為 320 nm 時 OH 官能基數目與螢光強度之關係

3. 螢光強度與 Tb 結合量之關係

數學模式推估 Tb 結合量之推導可參考文獻(6)，其式如下：

$$X_{ML} = \frac{1}{2(KC_L + KC_M + 1)} \left[(KC_L + KC_M + 1) - \sqrt{(KC_L + KC_M + 1)^2 - 4K^2 C_L C_M} \right]$$

由實驗值，可知 X_{ML} 的值及 C_M 的濃度，使用上式，利用非線性回歸軟體求得 K 和

C_L 的值。

圖 5 表示 isophthalic acid 溶液中螢光強度隨著 Tb 加入而增加，當 Tb/isophthalic acid 比值達到 0.56 時，isophthalic acid 溶液的螢光強度達到最高，再加入 Tb 而使 Tb/isophthalic acid 比值達到 0.8 時，螢光強度並沒有持續增加，此時即表示 isophthalic acid 與 Tb 結合成 Tb-isophthalic acid 複合物，亦是 Tb/isophthalic acid 的比值達到 0.56 時，消毒副產物前驅物濃度已和 Tb 完全結合，螢光強度隨之不再增加。

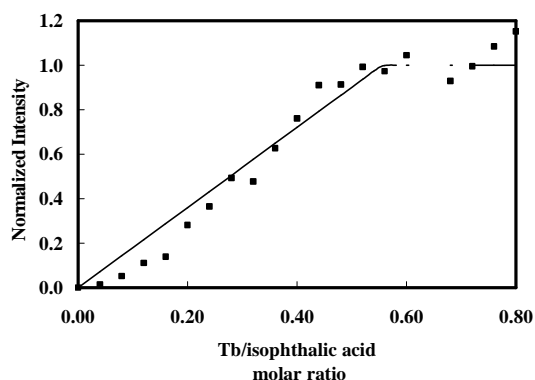


圖 5 單位化螢光強度和 Tb/isophthalic acid 莫耳濃度比值之關係(激發光線波長 280 nm，螢光接收波長 546 nm，isophthalic acid 濃度= 2.5×10^{-5} M，離子強度=0.01 M，pH=5.0)

圖 6 表示 isophthalic acid 溶液加氯後，以單位化螢光強度與 Tb/isophthalic acid 的莫耳濃度比值圖形，由圖中顯示 isophthalic acid 溶液中螢光強度隨著 Tb 加入而增加，當 Tb/isophthalic acid 的比值達到 0.68 時，isophthalic acid 溶液的螢光強度達到最高，再繼續加入 Tb 而使 Tb/isophthalic acid 比值達到 0.8 時，螢光強度並沒有持續增加。另外 isophthalic acid 加氯前後，溶液螢光強度明顯降低，但其 Tb/isophthalic acid 莫耳濃度比值卻增加，可能因為加氯反應後，isophthalic acid 結構受到氯的破壞形成中間產物，而這些中間產物有可能進一步與 Tb 結合，而使 isophthalic acid 與 Tb 結合量增加。

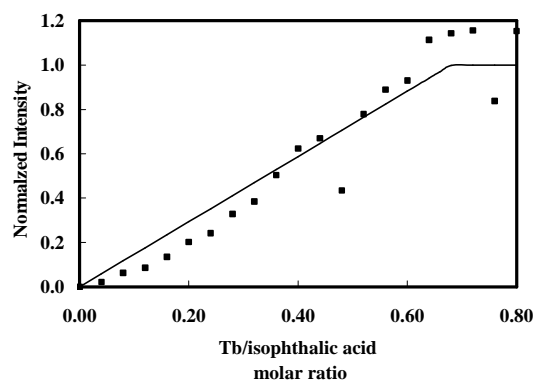


圖 6 單位化螢光強度和 Tb/isophthalic acid 莫耳濃度比值之關係(激發光線波長 280 nm，螢光接收波長 546 nm，isophthalic acid 濃度= 2.5×10^{-5} M，NaOCl= 7.5×10^{-5} M，離子強度=0.01 M，pH=5.0)

四、計畫成果自評

本研究結果發現消毒副產物前驅物模式分子和自然有機物與 Tb 所產生的螢光光譜相當類似。然而與氯反應後的模式分子與 Tb 的結合量卻增加，此結果與自然有機物的結論相反，值得更進一步的研究探討。目前本計畫所得結果將寫成期刊論文，投稿 Water Research 期刊。

五、參考文獻

- (1) Christman, R. F.; Norwood, D. L.; Millington, D. S.; Johnson, J. D.; Stevens, A. A. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 625-628.
- (2) Reckhow, D. A.; Singer, P. C.; Malcolm, R. L. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1655-1664.
- (3) Korshin, G. V.; Li, C. W.; Benjamin, M. M. *Water Res.* **1997**, *31*, 946-949.
- (4) Li, C.-W.; Benjamin, M. M.; Korshin, G. V. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2570-2575.
- (5) Li, C.-W.; Benjamin, M. M.; Korshin, G. V. *Water Res.* **2002**, *36*, 3265-3272.
- (6) Li, C.-W.; Korshin, G. V. *Chemosphere (To be published)* **2002**.

附件：封面格式

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

利用稀土金屬元素探針量測自然有機物
中消毒副產物之前驅物

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2211-E-032-005-

執行期間：90 年 8 月 1 日 至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：李奇旺 助理教授 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：趙靜茹、陳宜秀 研究生 淡江大學水資源及環境工程學系

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

中 華 民 國 91 年 8 月 15 日